

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-097698

(43)Date of publication of application : 10.04.1990

(51)Int.Cl. C25D 11/04
C25D 11/06
C25D 13/08

(21)Application number : 63-249147 (71)Applicant : MITANI MINORU

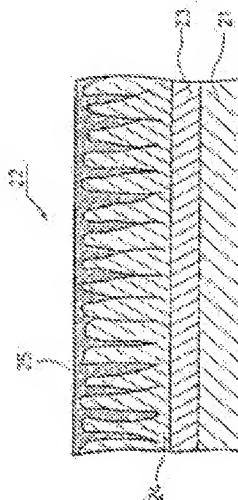
(22)Date of filing : 04.10.1988 (72)Inventor : MITANI MINORU

(54) SURFACE TREATMENT OF ALUMINUM OR ALLOY THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a composite film which is strong and dense on aluminum material in a short time by utilizing electrolytic liquid contg. acrylic resin and allowing large current to flow in the existence of high-concn. aluminum dissolved therein.

CONSTITUTION: The composition of electrolytic liquid is constituted of about 200-250g/l sulfuric acid, about 10-20g/l dissolved Al, about 10-20g/l nickel sulfate and about 15-25g/l low polymerized acrylic resin composition. An anodically oxidized film compounded with acrylic resin composition is formed by utilizing Al or Al alloy to be worked as an anode and allowing electricity to flow at low temp. of about 0-5°C while utilizing this electrolytic liquid. Current density is regulated to about 4-8A/dm². The anodically oxidized film 22 consists of a barrier layer 23 formed on Al member 21, a porous film part 24 formed thereon and acrylic resin composition 25 deeply penetrated into the pores thereof and formed into a composite film which is strong and dense by both film parts 24, 25.



⑪ 公開特許公報 (A) 平2-97698

⑫ Int. Cl. 5

C 25 D 11/04
11/06
13/08

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

Z 7179-4K
7179-4K
7179-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウム又はその合金の表面処理方法

⑮ 特願 昭63-249147

⑯ 出願 昭63(1988)10月4日

⑰ 発明者 三谷 稔 埼玉県八潮市鶴ヶ曽根1228-5

⑱ 出願人 三谷 稔 埼玉県八潮市鶴ヶ曽根1228-5

⑲ 代理人 弁理士 最上 正太郎

明細書

1. 発明の名称

アルミニウム又はその合金の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1) 陽極で重合する低重合アクリル樹脂組成物を含む電解液を用い、低温で被加工体を陽極として通電しアクリル樹脂組成物と複合した陽極酸化被膜を形成するアルミニウム又はその合金の表面処理方法に於いて、

上記処理方法を高濃度溶存アルミニウムの存在下で行うことを特徴とするアルミニウム又はその合金の表面処理方法。

2) 上記電解液の組成を硫酸 200~250g/l、溶存アルミニウム 10~20g/l、硫酸ニッケル 10~20g/l、アクリル樹脂組成物 15~25g/l とする特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又はその合金の表面処理方法。

3) 上記アクリル樹脂組成物が、メタアクリル

酸混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアルミニウム又はその合金の表面処理方法。

4) 上記アクリル樹脂組成物が重量百分比でヒドロキシプロピルメタクリレート 68% と、ネオベンチルグリコールジメタクリレート 10% と、ポリプロピレングリコールメタクリレート 19.5% と、1,6-ヘキサンジオールジグリシンジルエーテル 1% と、ブチルバーオキシオクトエイド 1% と、ハイドロキノンモノメチルエーテル 500PPM と、ジシアソジアミド 0.3% とから成る特許請求の範囲第1項又は第2項記載のアルミニウム又はその合金の表面処理方法。

5) 処理温度が 0~5℃ である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又はその合金の表面処理方法。

6) 電流密度が、4~8 A/dm² である特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム又はその合金の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明
(産業上の利用分野)

本発明は、アルミニウム又はその合金の表面処理方法の改良に関する。

〔従来の技術〕

アルミニウム又はその合金を硝酸、硫酸、クロム酸水溶液系等の電解液中で陽極酸化して耐蝕性酸化被膜を形成する方法は、アルマトイ処理として公知であり航空機を始めとし、自動車、船舶、光学機器、化学工業機器等の各種部品に広く使用されている。

本願出願人は特願昭61-251914号として、陽極で重合する低重合アクリル樹脂組成物を含む電解液を用い、低温で通電してアクリル樹脂組成物と複合した陽極酸化被膜を形成するアルミニウム又はその合金の表面処理方法を開示した。

而して、従来公知の表面処理方法が、電解液中の溶存アルミニウムを回収しつゝ、電解液中に溶存アルミニウムが存在しない状態で表面処理加工を施すものであるのに対して、上記表面処理方法は、低濃度の溶存アルミニウムが含まれた電解液を使用して表面処理を施す全く新規な方法であり、

被加工体を陽極として通電しアクリル樹脂組成物と複合した陽極酸化被膜を形成するアルミニウム又はその合金の表面処理方法に於いて、上記処理方法を高濃度溶存アルミニウムの存在下で行うものである。即ち、溶存アルミニウムの高濃度存在下で、高い電流をかけることにより、アルミニウム及びその合金に強固で、緻密な複合被膜を短時間に形成するものである。

〔作用〕

以上の如く構成することにより、アルミニウム又はその合金の地金上に形成される多孔性酸化被膜内に、電解液中のアクリル樹脂組成物が酸イオン化されて重合し、両者が複合して強固、且つより緻密な複合膜を形成することができるが、本発明方法によるときは、前述の先行技術による場合に比し、より一層高い電流密度で表面処理加工を施すことができるようになり、従来の加工方法に比べ処理時間を大幅に短縮することができ、且つ被処理面の硬度、耐久性及び耐蝕性が一段と向上するものである。

従来のアルマイドが困難とされていたアルミニウム合金の2000番系やアルミニウムダイカストADC12にも短時間に表面処理が施せ、更にはアルミニウム及びその合金に強固、且つ緻密な複合被膜を形成し得るものであった。

然しながら、従来の処理方法は勿論のこと、特願昭61-251914号の方法に於いても、形状が単純なごく一部の被処理物でなければ $4 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ の高電流密度で表面処理加工することができます、このため表面処理に時間がかかると云う問題点があった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は叙上の観点に立ってなされたものであって、その目的とするところは、被処理物の形状等に關係無く、高い電流密度で短時間にアルミニウム及びその合金に強固で、且つより緻密な複合被膜を形成し得る方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

而して、本発明方法は、陽極で重合する低重合アクリル樹脂組成物を含む電解液を用い、低温で

〔実施例〕

以下、図面を参照しつつ本発明の詳細を具体的に説明する。

第1図は、本発明にかかるアルミニウム又はその合金の表面処理方法を実施する装置の一実施例を示す説明図、第2図は、本発明方法により陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム又はアルミニウム合金の表皮部分拡大断面図である。

而して、第1図中、1は電解槽、2は直流定電源回路、3は陽極となるアルミニウム部材、4、4は陰極となるアルミニウム材、5は電解液である。

電解液5は、

硫酸	$200 \sim 250 \text{ g/l}$
溶存アルミニウム	$10 \sim 20 \text{ g/l}$
硫酸ニッケル	$10 \sim 20 \text{ g/l}$
アクリル樹脂組成物	$15 \sim 25 \text{ g/l}$
残部	水

特に好ましくは、

硫酸	$220 \sim 230 \text{ g/l}$
----	----------------------------

溶存アルミニウム 15 g / ℥
 硫酸ニッケル 15 g / ℥
 アクリル樹脂組成物 20 g / ℥
 残部 水

とするものである。

上記アクリル樹脂組成物が重量百分比で、ヒドロキシプロピルメタクリレート68%と、ネオペンチルグリコールジメタクリレート10%と、ポリプロピレンジコールメタクリレート19.5%と、1,6ヘキサンジオールジグリジルエーテル1%と、ブチルバーオキシオクトエイト1%と、ハイドロキノンモノメチルエーテル500PPMと、ジシアソニアミド0.3%とから成るものである。

本発明の表面処理方法を実施するときは、陽極となるアルミニウム部材3と陰極となるアルミニウム材4の表面積比は2対1にされており、その極間距離は約30cmに設けられており、直流定電源回路2により供給される電流密度は従来の略倍、即ち、4~8 A / dm² の範囲内で選ばれ、処理時間は従来の処理時間の略半分の時間通電され処

りや層23に近い程硬度が上がり緻密となるので、機械加工する方がよい。

また、電流密度はアルミニウム合金を処理する場合には4~5 A / dm² が最適であり、純アルミニウムの場合には7 A / dm² が望ましく、アルミニウム材の鍋、釜の場合には5 A / dm² が望ましいものである。

また、本発明方法では形成される被膜の厚みに応じて電圧を上げて処理時間を増す必要があるが、従来公知の方法と比べ高い電流密度をかけて処理が行えるので、処理時間は従来の略半分となるものである。

4 A / dm² 、20Vで10分間の通電処理では特に形成される程の膜厚は得られなかった。更に5 A / dm² 、25Vで20分間の通電処理をしたところ、20μmの膜厚を形成した。その硬度はビッカース硬さでHV=350であった。以下順次5Vづゝ電圧を上げて電流密度を5 A / dm² に保ち、且つ5分づゝ通電処理時間を延長して300A、最終的に5 A / dm² 、50Vで40分間の処理を行ったところ、

理が施されるものである。

而して、本発明方法の一実施例では、アルミニウム部材3に、電解液5を温度0~2°Cに保って、直流定電源回路2から両極間に電流密度5 A / dm² の定電流を通電して、陽極酸化被膜を形成させた。

得られた陽極酸化被膜を第2図の表皮部分拡大断面図を用いて説明する。

第2図中、21は地金のアルミニウム部材、22は陽極酸化被膜、23はそのバーリヤ層、24は多孔性被膜部、25はアクリル樹脂組成物被膜部である。

而して、陽極酸化被膜22は前記条件によりアルミニウム部材21上にバーリヤ層23が形成されており、上記バーリヤ層23上には多孔性被膜部24が形成され、その穴内には前記電解液5中のアクリル樹脂組成物が深く浸透せしめられてアクリル樹脂組成物被膜部25が形成されており、両被膜部により強固、且つ緻密な複合被膜が形成されることとなる。

本発明方法によるときは、この複合被膜はバー

膜厚とその硬度は順次、

30V、20分処理終了時、30μm、HV=400

35V、25分処理終了時、40μm、HV=400

40V、30分処理終了時、45μm、HV=450

45V、35分処理終了時、50μm、HV=500

50V、40分処理終了時、55μm、HV=500

となった。

本発明方法による用途例としては、空圧バルブ、シリング部品、空気圧補器、コンピューター部品、真空吸着機器、エアーモータ部品、空気圧トグルプレス部品、油圧機器等に利用することが推奨される。

以下、各試験結果に就いて説明する。

試験例-1

61S-T6のアルミニウム材のシリングパイプを前記本発明方法によって膜厚が55μm、表面硬度HV=500に処理されたものの耐摩耗性PV値の試験結果に就いて説明する。

高炭素クローム鋼、硬度HV=800を相手材として摺動摩擦条件で乾式で荷重40kgf/cm²、速度

$v = 20 \text{ m}/\text{分}$ で往復面接触させて摺動摩擦試験を行なった結果、PV値は $800 \text{ kg f/cm}^2 \text{ m}/\text{分}$ であった。

上記に於いてその他の特性としては、テフロン被膜と同等の潤滑性を示した。

試験例 - 2

A 6061 T D - T 6 のアルミニウム合金試験片 ($100 \times 100 \times 2 \text{ mm}$) を膜厚 $30 \mu \text{m}$ に従来の硬質アルマイド処理を施した場合と本発明方法により処理した場合との摩擦係数及び面粗さに於いて比較すると、従来の硬質アルマイドでは、断面硬度が $Hv = 485$ 、摩擦係数が 0.632 、面粗さが 7.5 S であったのに対し、本発明方法では断面硬度が $Hv = 476$ 、摩擦係数が 0.212 以下、面粗さが 2.5 S であった。

上記に於いて動摩擦係数測定にはバウデン付着滑り試験機を用いた。

試験例 - 3

A 6061 T D - T 6 のアルミニウム合金試験片を膜厚 $50 \mu \text{m}$ に従来の硬質アルマイド処理を施した

また、塩水噴霧試験を 2000 時間行った結果、異常がなかった。

(発明の効果)

本発明によるときには、従来のアルマイドが困難とされていたアルミニウム合金の 2000 番系やアルミニウムダイカスト ADC12 にも短時間に表面処理が施せ、アルミニウム及びその合金に強固、且つ緻密な複合被膜を形成するので、耐摩耗性及び耐蝕性を大幅に向上させることができ、又従来行い得なかつた機械加工を可能とすることができるようになり、特にダイヤ研削、フレックスホーン、ホーニング、精密加工仕上等の精密仕上が可能となるものである。

なお、本発明の構成は叙上の実施例に限定されるものではなく、例えば、電解液に含まれるアクリル樹脂組成物は、本発明の目的が達成される範囲であれば他の如何なるものでもよく、本発明はその目的の範囲内に於いて上記の説明から当業者が容易に想到し得る総ての変更実施例を包括するものである。

場合と本発明方法により処理した場合との動摩擦係数に就いて比較する。

動摩擦係数は、相手材を焼入鋼とした場合、硬質アルマイドでは 0.66、本発明方法では 0.24 であり、硬鋼を相手材とした場合、硬質アルマイドでは 0.68、本発明方法では 0.32 あり、真鍮を相手材とした場合、硬質アルマイドでは 0.52、本発明方法では 0.26 あり、硬質クロムメッキ鋼を相手材とした場合、硬質アルマイドでは 0.66、本発明方法では 0.32 であった。

上記に於いて動摩擦係数測定にはディスク回転、コロ接触試験機を用いた。

試験例 - 4

A 6061 T D - T 6 のアルミニウム合金試験片を膜厚 $40 \mu \text{m}$ 、硬度 $Hv = 450$ に本発明方法で処理したもののが摺動摩耗試験結果に就いて説明する。

炭素クローム鋼、硬度 $Hv = 800$ を相手材として摺動摩擦条件を乾式で荷重 50 kg f/cm^2 、速度 $v = 50 \text{ m}/\text{分}$ で回転接触させて摺動摩耗試験を行った結果、1 年間異常がなかった。

4. 図面の簡単な説明

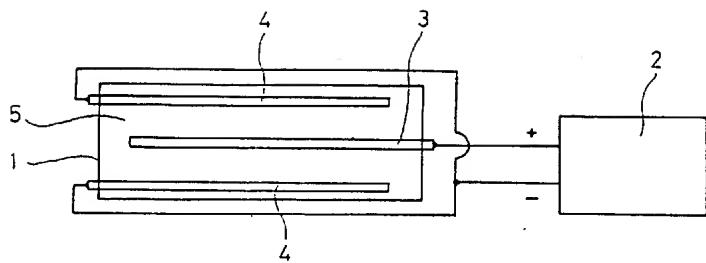
第 1 図は、本発明にかかるアルミニウム又はその合金の表面処理方法を実施する装置の一実施例を示す説明図、第 2 図は、本発明方法により陽極酸化被膜が形成されたアルミニウム又はアルミニウム合金の表皮部分拡大断面図である。

- 1 電解槽
- 2 直流定電源回路
- 21 アルミニウム部材
- 22 陽極酸化被膜
- 23 パーリヤ層
- 24 多孔性被膜部
- 25 アクリル樹脂組成物
- 3 アルミニウム部材
- 4、4' アルミニウム材
- 5 電解液

特許出願人 三 谷 稔

代 理 人 (7524) 最 上 正 太 郎

第 1 図



1 電解槽
 2 直流定電源回路
 3 アルミニウム部材
 4、4 アルミニウム材
 5 電解液
 21 アルミニウム部材
 22 陽極酸化被膜
 23 バーリヤ層
 24 多孔性被膜部
 25 アクリル樹脂組成物

第 2 図

